

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 253 137 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
30.10.2002 Bulletin 2002/44

(51) Int Cl.7: **C07C 213/08, C08F 20/34**

(21) Numéro de dépôt: **02290905.5**

(22) Date de dépôt: **11.04.2002**

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeur: **Riondel, Alain**
57600 Forbach (FR)

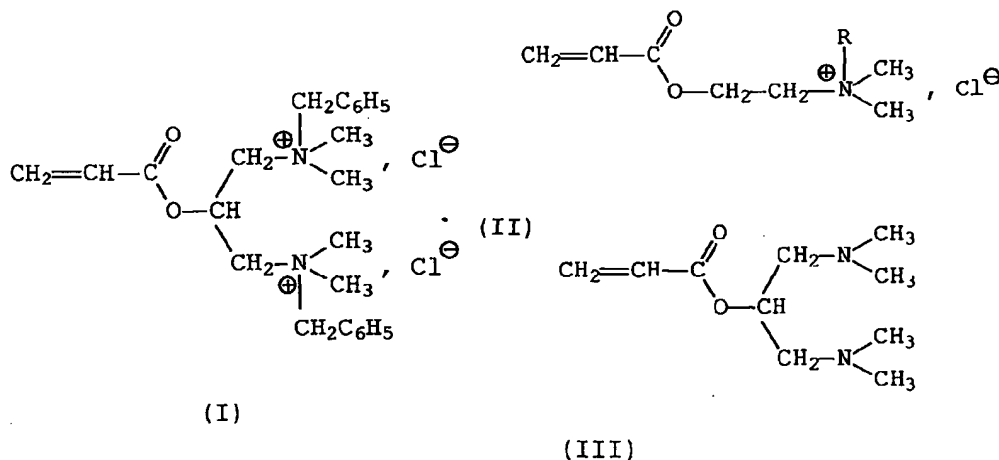
(74) Mandataire: **Rieux, Michel et al**
Atofina
D.C.R.D./D.P.I.
4, Cours Michelet,
La Défense 10
92091 Paris la Défense Cedex (FR)

(30) Priorité: **26.04.2001 FR 0105610**

(71) Demandeur: **Atofina**
92800 Puteaux (FR)

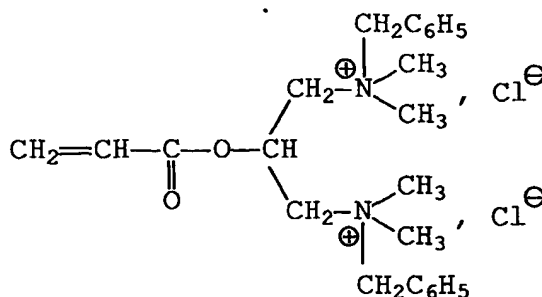
(54) **Procédé de fabrication du chlorure de l'acrylate de 1,3-bis (dimethylbenzylammonium) isopropyle seul ou en mélange avec d'autres monomères et (co)polymères correspondants**

(57) On prépare un composé de formule (I) seul ou en combinaison avec au moins un monomère de formule (II) : on introduit l'agent quaternisant chlorure de benzyle dans une solution, dans un solvant choisi parmi les composés des formules (I) et (II) et leurs mélanges, du composé de formule (III) à une température de 35 à 60°C, puis on ajoute de l'eau et on laisse se dérouler la réaction jusqu'à conversion complète ou sensiblement complète du composé (III), on sépare une solution aqueuse de composé recherché (I) le cas échéant avec au moins un composé (II) si on a utilisé celui-ci ou ceux-ci comme solvant, et on élimine l'eau le cas échéant.



R = -CH₃ ou -CH₂C₆H₅.

(I)



[0006] Par la demande de brevet français n° 00-00832 déposée le 24 janvier 2000 et ayant pour titre "Dispersions aqueuses salines de (co)polymères hydrosolubles à base de monomères cationiques, leur procédé de fabrication et leurs applications", on connaît une dispersion aqueuse saline d'un (co)polymère hydrosoluble obtenu à partir d'une composition de monomères hydrosolubles, comprenant, pour 100 parties en moles :

10

20

le complément étant constitué par l'eau.

25

30

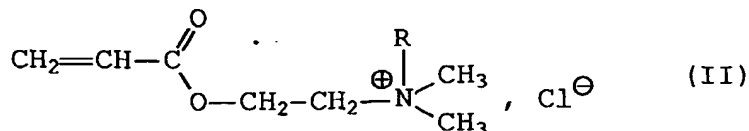
35

40

45

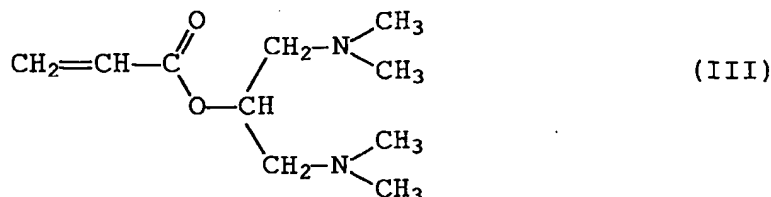


55



dans laquelle R représente $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent quaternisant chlorure de benzyle dans une solution, dans un solvant choisi parmi les composés des formules (I) et (II) et leurs mélanges, du composé de formule (III) :



à une température de 35 à 60°C, en particulier de 40 à 50°C, puis qu'on ajoute de l'eau et on laisse se dérouler la réaction jusqu'à conversion complète ou sensiblement complète du composé (III), qu'on sépare une solution aqueuse de composé recherché (I) le cas échéant avec au moins un composé (II) si on a utilisé celui-ci ou ceux-ci comme solvant, et qu'on élimine l'eau le cas échéant.

[0013] Avantagusement, on conduit la réaction avec un rapport molaire composé (III)/chlorure de benzyle compris entre 1,6 et 2,0, en particulier entre 1,7 et 1,9. On introduit le chlorure de benzyle dans la solution du composé (III) généralement en l'espace de 8-16 heures, on introduit l'eau dans la solution du composé (III) généralement en l'espace de 2-6 heures, et on commence généralement l'introduction d'eau lorsque 10 à 80% du chlorure de benzyle ont été introduits.

[0014] Le procédé est par ailleurs avantagusement conduit en présence d'au moins un stabilisant choisi parmi l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, le 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxytoluène et leurs mélanges, à raison notamment de 200 à 2000 ppm par rapport à la solution aqueuse finale et/ou en présence d'au moins un séquestrant de métaux, à raison notamment de 10 à 100 ppm par rapport à la solution aqueuse finale.

[0015] Les agents séquestrants pour métaux sont choisis notamment parmi l'acide diéthylène triamine penta acétique, le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique, l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique et le sel trisodique de l'acide N-hydroxyéthyl-éthylène diamine triacétique. D'une manière générale, les agents séquestrants sont ajoutés sous la forme d'une solution aqueuse, car ils sont généralement disponibles sous cette forme. Ainsi le sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine penta acétique commercialisé sous la dénomination VERSENEX 80 se présente sous la forme d'une solution aqueuse à 40 % en poids environ.

[0016] Le procédé selon l'invention peut suivant le cas conduire à une solution aqueuse de composé (I) uniquement, le composé (I) ayant une concentration de 50 à 75 % en poids, ou conduire à une solution aqueuse de composés (I) et (II), la solution aqueuse ayant la composition suivante, pour 100 parties en poids :

- composé (I) : 10 à 70 % en poids
- composé(s) (II) : 10 à 70 % en poids
- eau : 20 à 80 % en poids.

[0017] Ces solutions peuvent être utilisées pour la polymérisation directement ou en mélange avec d'autres comonomères.

[0018] La présente invention a également pour objet des homopolymères ou copolymères comportant des motifs du monomère (I) et le cas échéant d'au moins un monomère (II), ce ou ces monomères ayant été obtenus par le procédé tel que défini ci-dessus.

[0019] Ces polymères peuvent être des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ayant une présentation sous forme de dispersion aqueuse, latex, solution aqueuse, émulsion inverse ou de poudre. Ils sont préparés par copolymérisation radicalaire selon divers procédés de synthèse tels que les procédés de polymérisation en dispersion, solution, émulsion directe, émulsion inverse et suspension inverse.

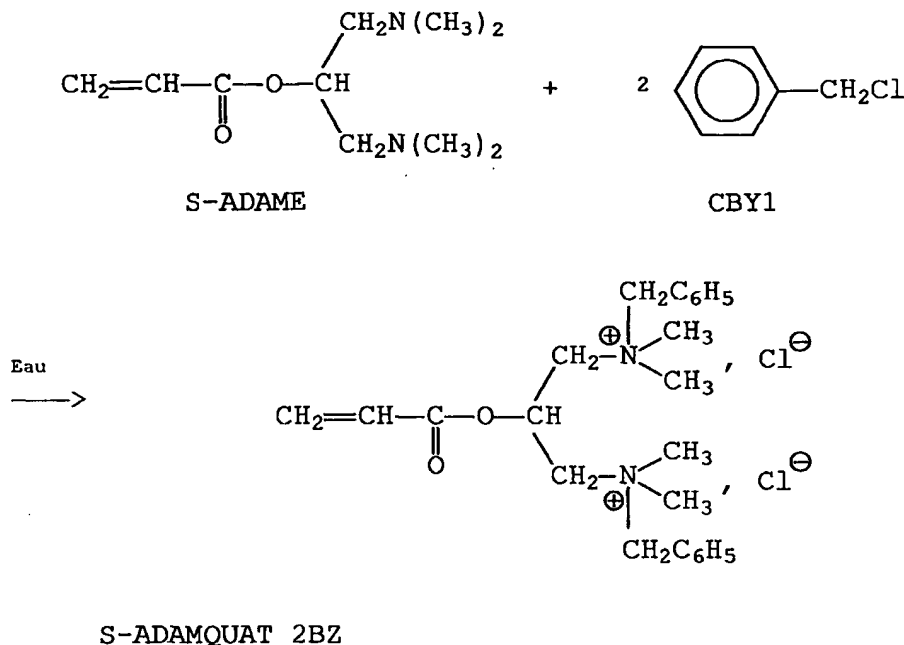
[0020] L'exemple suivant illustre la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans cet exemple, les

parties et pourcentages indiqués sont en poids sauf indication contraire, et les abréviations suivantes ont été utilisées :

S-ADAME	acrylate de (2-diméthylamino-1-diméthylaminométhyl) éthyle ;
ADAMQUAT BZ 80	solution aqueuse à 80% en poids de chlorure d'acryloxyéthyl-diméthyl-benzylammonium ;
S-ADAMQUAT 2BZ	chlorure de l'acrylate de 1,3-bis(diméthylbenzylammonium)isopropyle ;
EMHQ	éther méthylique de l'hydroquinone
CBY1	chlorure de benzyle

EXEMPLE : Synthèse du S-ADAMQUAT 2BZ par quaternisation du S-ADAME

[0021]



[0022] Dans un réacteur en verre de 500 ml, on charge 60 g de S-ADAME stabilisé à 800 ppm d'EMHQ et 93,2 g d'ADAMQUAT BZ 80 stabilisé à 400 ppm d'EMHQ. Le milieu sous agitation et sous bullage d'air est porté à 50°C. On ajoute alors en 3 heures 72,9 g de CBY1 (soit un débit de 24,3 g/h). Lorsque 48,6 g de CBY1 ont été introduits, ce qui correspond à 2 heures de réaction, on démarre l'ajout de 50,5 g d'eau en 4 heures (soit un débit de 12,6 g/h). Lorsque l'introduction d'eau est terminée, le milieu est maintenu sous agitation 3,5 heures supplémentaires pour convertir complètement le S-ADAME.

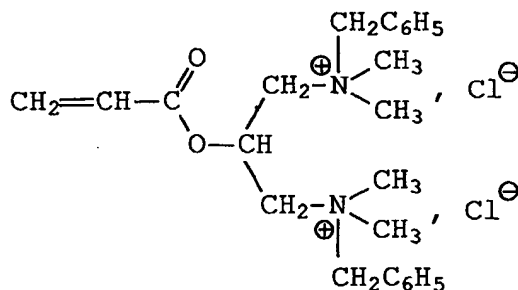
[0023] Après refroidissement et vidange du réacteur, on obtient 252 g de produit qui contiennent :

H ₂ O	19 %
ADAMQUAT BZ	29 %
S-ADAMQUAT 2BZ	52 %

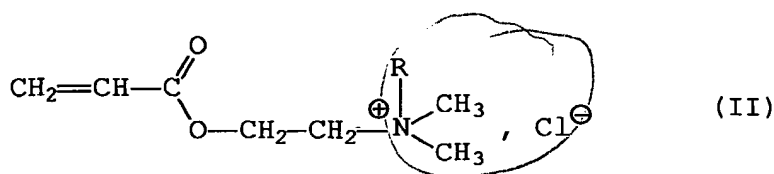
[0024] Le mélange ainsi obtenu est utilisé en polymérisation eau dans eau pour des applications dans le domaine des floculants.

Revendications

1. Procédé de fabrication du composé de formule (I) :

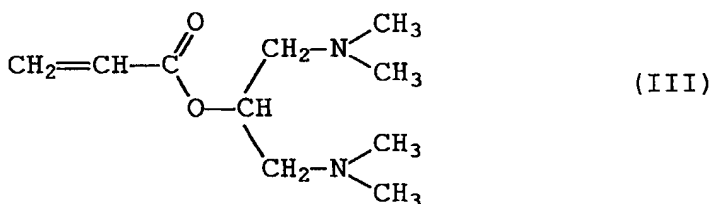


seul ou en combinaison avec au moins un monomère de formule (II) :



dans laquelle R représente $-\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$,

caractérisé par le fait que l'on introduit l'agent quaternisant chlorure de benzyle dans une solution, dans un solvant choisi parmi les composés des formules (I) et (II) et leurs mélanges, du composé de formule (III) :



à une température de 35 à 60°C, puis qu'on ajoute de l'eau et on laisse se dérouler la réaction jusqu'à conversion complète ou sensiblement complète du composé (III), qu'on sépare une solution aqueuse de composé recherché (I) le cas échéant avec au moins un composé (II) si on a utilisé celui-ci ou ceux-ci comme solvant, et qu'on élimine l'eau le cas échéant.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé par le fait** que l'on conduit la réaction à une température de 40 à 50°C.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé par le fait** que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire composé (III)/chlorure de benzyle compris entre 1,6 et 2,0.
4. Procédé selon la revendication 3, **caractérisé par le fait** que l'on conduit la réaction avec un rapport molaire composé (III)/chlorure de benzyle compris entre 1,7 et 1,9.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé par le fait** que l'on introduit le chlorure de benzyle dans la solution du composé (III) en l'espace de 8-16 heures, que l'on introduit l'eau dans la solution du composé (III) en l'espace de 2-6 heures, et que l'on commence l'introduction d'eau lorsque 10 à 80 % du chlorure de benzyle ont été introduits.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé par le fait** qu'il est conduit en présence d'au moins un stabilisant choisi parmi l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, le 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxytoluène et leurs mélanges, à raison notamment de 200 à 2000 ppm par rapport à la solution aqueuse finale et/ou en

présence d'au moins un séquestrant de métaux, à raison notamment de 10 à 100 ppm par rapport à la solution aqueuse finale.

- 5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse de composé (I) uniquement, le composé (I) ayant une concentration de 50 à 75 % en poids.**
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé par le fait qu'il conduit à une solution aqueuse de composés (I) et (II), la solution aqueuse ayant la composition suivante, pour 100 parties en poids :**
- 10 - composé (I) : 10 à 70 % en poids
- composé(s) (II): 10 à 70 % en poids
- eau : 20 à 80 % en poids
- 15 9. Homopolymères ou copolymères comportant des motifs du monomère (I) et le cas échéant d'au moins un monomère (II), ce ou ces monomères ayant été obtenus par le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 8.

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 02 29 0905

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	FR 1 529 000 A (NII MONOMEROV DLYA SINT KAUCHU) 14 juin 1968 (1968-06-14) * page 1, colonne 1, ligne 8-25 * * exemples 2,4 *	9	C07C213/08 C08F20/34
A	EP 0 428 970 A (BASF AG) 29 mai 1991 (1991-05-29) * page 2, ligne 9 - ligne 16 * * page 2, ligne 35 - page 3, ligne 10 * * revendication 1 *	1-9	
A	EP 0 329 512 A (NORSOLOR SA) 23 août 1989 (1989-08-23) * page 2, colonne 1, ligne 1 - ligne 17 * * page 2, colonne 2, ligne 9 - ligne 34 *	1-9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C07C C08F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 août 2002	Examineur O'Sullivan, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P4C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 0905

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

28-08-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 1529000	A	14-06-1968	AUCUN		
EP 0428970	A	29-05-1991	DE	3938528 A1	23-05-1991
			DE	59004328 D1	03-03-1994
			EP	0428970 A1	29-05-1991
			ES	2062264 T3	16-12-1994
EP 0329512	A	23-08-1989	FR	2627181 A1	18-08-1989
			AT	75724 T	15-05-1992
			CA	1333614 A1	20-12-1994
			DE	68901398 D1	11-06-1992
			EP	0329512 A1	23-08-1989
			ES	2031367 T3	01-12-1992
			WO	8907588 A1	24-08-1989
			GR	3005346 T3	24-05-1993
			JP	2776597 B2	16-07-1998
			JP	3502448 T	06-06-1991
			US	5260480 A	09-11-1993

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82